

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 262 328 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
04.12.2002 Patentblatt 2002/49

(51) Int Cl.7: **B41M 5/00**

(21) Anmeldenummer: **02006427.5**

(22) Anmeldetag: **22.03.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

- **Brownbridge, Douglas**  
High Wycombe, Buckinghamshire,  
HP12 3PB (GB)
- **Lavery, Aidan Joseph**  
Aylesbury, Buckinghamshire HP22 6RT (GB)

(30) Priorität: **03.04.2001 DE 10116626**

(74) Vertreter: **Minderop, Ralph H., Dr. rer. nat.**  
**Cohausz & Florack,**  
**Patentanwälte,**  
**Kanzlerstrasse 8a**  
**40472 Düsseldorf (DE)**

(71) Anmelder: **Felix Schoeller Jr Foto- und  
Spezialpapiere GmbH & Co. KG**  
**49086 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Barcock, Richard Anthony**  
**Aylesbury, Buckinghamshire, HP20 2TH (GB)**

(54) **Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial mit verbesserter Lichtresistenz**

(57) Ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer unteren gegebenenfalls Pigment enthaltenden Schicht und einer oberen Pigment enthaltenden Schicht enthält in der oberen oder unteren Schicht ein mindestens einen Radikal-Inhibitor und mindestens einen UV-Absorber enthalten-

des Gemisch in einem Mengenverhältnis 1:1 bis 6:1 und ermöglicht neben hoher Lichtstabilität einen großen Farbtonumfang, hohe Bildauflösung, hohe Tintenaufnahmefähigkeit und kurze Trocknungszeit.

**EP 1 262 328 A2**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren mit einem Träger und mindestens einer unteren Schicht und einer oberen, Pigment und ein Gemisch mit UV-Absorber und Radikal-Inhibitor (en) enthaltenden Schicht.

**[0002]** Beim Tintenstrahl-Druckverfahren (Ink-Jet) werden winzige Tintentröpfchen mit Hilfe verschiedener, bereits mehrfach beschriebener Techniken auf ein Aufzeichnungsmaterial gebracht und von diesem aufgenommen.

**[0003]** An das Aufzeichnungsmaterial werden unterschiedliche Anforderungen gestellt wie hohe Farbdichte der gedruckten Punkte, eine hohe Tintenaufnahmefähigkeit, kurze Trocknungszeit und damit verbundene ausreichende Wischfestigkeit, eine nicht über das notwendige Ausmaß hinausgehende Farbstoffdiffusion in Querrichtung der gedruckten Punkte (Bleed) sowie ein geringer Mottle und eine hohe Wasserfestigkeit. Weitere Anforderungen, insbesondere für fotoähnliche Drucke, ist ein gleichmäßiger Druckglanz und Oberflächenglanz des Aufzeichnungsmaterials.

**[0004]** Tintenstrahl-Druckverfahren sind in den vergangenen Jahren sehr wichtig geworden. Die Aufzeichnungsschichten hatten ursprünglich einen hohen Anteil eines in Wasser quellenden Bindungsmittels, beispielsweise Polyvinylalkohol und Gelatine. Dieses Bindemittel wurde entweder auf das Rohpapier oder ein mit Polyolefin beschichtetes Substrat aufgetragen. Solche Materialien haben den Vorteil, dass sie glänzen und sehr hohe Farbdichten nach dem Druck aufweisen. Dies gilt auch für Systeme auf der Basis von Gelatine. Ein Hauptnachteil sind die langen Trocknungszeiten, so dass es bei der Handhabung der Drucke zu Beeinträchtigungen der Oberflächenqualität kommen kann.

**[0005]** In den vergangenen Jahren ging die Entwicklung zu sogenannten mehr mesoporösen Systemen, die aufgrund von Hohlräumen in der aufgetragenen Schicht die Tinte während des Druckens rasch absorbieren können und insbesondere geeignet sind für Druckköpfe vom Piezo-Typ. Diese Aufzeichnungsmaterialien enthalten im allgemeinen einen hohen Pigmentanteil. Die Pigmente weisen eine Größe im Nanometerbereich, insbesondere unter der Wellenlänge des sichtbaren Lichts auf, sind also kleiner als 400 nm, um eine glänzende Oberfläche zu gewährleisten. Diese Aufzeichnungsmaterialien weisen eine hervorragende Bildqualität aufgrund der guten Farbfixierung auf. Sie besitzen eine kurze Trocknungszeit und Probleme mit der Koaleszenz und Bleed treten nicht auf. Solche mesoporösen Systeme reagieren aber empfindlich auf die Exposition mit Licht und Ozon. Silbersalzphotografien sind lichteicht über einen Zeitraum von 15 bis 20 Jahre und Ink-Jet-Bilder sollten mindestens ebenso lange lichteicht sein. Außerdem ist ein voller Farbtoumfang der gedruckten Bilder von großer Bedeutung. Allerdings sind Tintenfarbstoffe, die eine verbesserte Farbtönsättigung liefern, grundsätzlich anfällig für eine Fotodegradation.

**[0006]** Zu den derzeit vorgeschlagenen Lösungen des Problems gehört das Laminieren des gedruckten Bilds mit einem Polyester-Film, die Verwendung lichtstabiler pigmenthaltiger Tinten oder der Zusatz metallhaltiger Färbemittel in die Tinten. Diese Lösungen weisen zwar positive Aspekte auf, sind jedoch nicht frei von Nachteilen. Zu den Nachteilen gehört einerseits die Erhöhung der Produktionskosten, verursacht durch den Laminierungsschritt. Andererseits neigt das metallhaltige Färbemittel dazu, signifikante Farbtonverschiebungen zu verursachen, die sich als eine Farbtrübung bemerkbar machen. Zur Verbesserung der Lichtstabilität werden auch Zusätze wie UV-Absorber oder Antioxidantien in Beschichtungslösungen eingesetzt. Allerdings kann die Zugabe der genannten Zusätze gleichzeitig die Tintenabsorptionsfähigkeit deutlich beeinträchtigen.

**[0007]** In der EP 0 937 582 wird Cyclodextrin zur Erhöhung der Lichtstabilität eingesetzt. In der US 5 948 150 wird eine in einem Lösungsmittel gelöste Komposition aus definierten UV-Absorbern, Radikal-Inhibitoren und Antioxidantien zusammen mit einem Bindemittel auf einen Trägermaterial aufgetragen. Eine Verbesserung der Lichtstabilität wurde nur bei Bildern erreicht, die mit einem bestimmten Drucker-Typ gedruckt wurden. Das in der genannten Schrift beschriebene Aufzeichnungsmaterial weist jedoch eine unzureichende Tintenaufnahmefähigkeit auf und ist somit für schnellarbeitende Drucker-Systeme wie Piezo-Drucker nicht geeignet.

**[0008]** In der US 5 712 027 wird zur Verbesserung der Lichtstabilität ein polymeres Zusatzstoff mit Guanidin-Gruppen eingesetzt.

**[0009]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren bereitzustellen, das einen hohen Glanz, hohe Farbdichte, großen Tonumfang, hohe Bildauflösung vor allem aber eine gute, Lichtstabilität gegen Ozon-Einwirkung aufweist. Das Aufzeichnungsmaterial soll ferner eine kurze Trocknungszeit und eine hohe Tintenaufnahmefähigkeit besitzen.

**[0010]** Gelöst werden diese Aufgaben durch ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer unteren Schicht und einer oberen Pigment enthaltenden Schicht, wobei die obere Schicht ein Gemisch enthält, welches mindestens einen UV-Absorber und mindestens einen Radikal-Inhibitor in einem Mengenverhältnis 1:1 bis 6:1 enthält. Gemäß einer alternativen Ausführungsform wird diese Aufgabe auch gelöst durch ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer unteren Schicht und einer oberen Pigment enthaltenden Schicht, wobei die untere Schicht ein Gemisch enthält, welches mindestens einen UV-Absorber und mindestens einen Radikal-Inhibitor in einem Mengenverhältnis 1:1 bis 6:1 enthält.

**[0011]** Auch sogenannte Chromophor-Protoktoren wie Übergangsmetallkomplexe werden erfindungsgemäß als Radikal-Inhibitoren bezeichnet. In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung enthält das Gemisch eine Kombination

von Radikal-Inhibitoren. Mindestens ein Bestandteil der zuvor bezeichneten Kombination ist ein Übergangsmetall-Komplex. Besonders gut geeignet sind Verbindungen wie Cu(II)-, Ni(II)- und Co(II)-Acetate oder -Acetylacetonate. Der Anteil des Übergangsmetall-Komplexes kann 10 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Masse des erfindungsgemäßen Gemischs, betragen.

**[0012]** In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung enthält das oben genannte Gemisch neben Radikal-Inhibitor und UV-Absorber zusätzlich ein Antioxidans. Vorzugsweise sind alle drei Komponenten zu gleichen Teilen in dem Gemisch enthalten.

**[0013]** Die Menge des Gemischs in der oberen oder unteren Schicht kann 0,1 bis 10 Gew.% betragen, bezogen auf die Masse der getrockneten Schicht.

**[0014]** Die in dem Gemisch verwendeten Radikal-Inhibitoren können alle organischen oder anorganischen Verbindungen sein, die zugesetzt in die Beschichtungsmasse die dort existierenden Moleküle mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronen eliminieren. Dazu gehören beispielsweise gehinderte Aminoether-Derivate, alkylsubstituierte Phenole oder Übergangsmetall-Komplexe.

**[0015]** Als UV-Absorber können alle üblichen organischen Substanzen, die ein Absorptionsvermögen für UV-Strahlung aufweisen, eingesetzt werden. Typische UV-Absorber sind beispielsweise substituierte Benzotriazole, Derivate des Benzophenons, phenylsubstituierte Acrylate, Triphenyltriazine oder Salicylate. Als besonders geeignet erwiesen sich Arylketone wie Anthron und 9-Fluorenon sowie 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.amyl-phenyl)-2Hbenzotriazol.

**[0016]** Als Antioxidantien können alle organischen und anorganischen Verbindungen verwendet werden, die durch Sauerstoff-Einwirkung bedingten oxidativen Prozesse hemmen oder verhindern, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind durch sterisch hindernde Gruppen substituierte Phenole, Hydrochinone, aromatische Amine, organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Thiole, Phosphite und Phosphonate. Als besonders geeignet erwiesen sich N-Phenyl-2-naphthylamin, 4-Methyl-2,6-ditert-butylphenol und 1,4-Benzochinon.

**[0017]** Ausgehend von den bekannten negativen Auswirkungen der Zusätze wie Vergilbung des Aufzeichnungsmaterials beim Einsatz von UV-Absorbern, Glanzverlust oder Cracking-Effekt beim Einsatz von gehinderten Aminen oder Trübung des gedruckten Bildes beim Einsatz von Metallkomplexen war es überraschend festzustellen, dass eine Abmischung der Zusätze in einem spezifischen Mengenbereich einen synergistischen Effekt in bezug auf die Haltbarkeit der Farben, ohne die oben erwähnten Nachteile, zeigt und darüber hinaus auch die schnelle Trocknung des Aufzeichnungsmaterials nicht beeinträchtigt.

**[0018]** Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass die Verwendung von Bariumsulfat als Pigment in der unteren Schicht den erfindungsgemäßen Effekt verstärkt. Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial sowohl für farbstoffhaltige als auch für pigmenthaltige Tinten eingesetzt werden. Dadurch ist eine universelle Verwendbarkeit für eine Reihe verschiedener Drucker gegeben. Durch das erfindungsgemäße Gemisch, unterstützt durch die Anordnung wenigstens zweier Schichten, wird die Tintenflüssigkeit schnell von der unteren Schicht aufgenommen, wobei die Farbstoffe oder Farbpigmente der Tinte an der Oberfläche der oberen Schicht fixiert werden, d.h. deren Migration innerhalb der Schichten wird verhindert.

**[0019]** Das in der oberen Schicht eingesetzte Pigment weist eine Partikelgröße von höchstens etwa 500nm, vorzugsweise bis zu 300nm, auf. Zu den Pigmenten gehören beispielsweise Kieselsäure, kationisch modifizierte Kieselsäure, Aluminiumoxid, kationisch modifiziertes Aluminiumoxid, Bariumsulfat und/oder Bariumoxid sowie Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugt wird Aluminiumoxid mit einer Partikelgröße von 50 bis 180 nm und einer spezifischen Oberfläche (BET) von 40 bis 70 m<sup>2</sup>/g. Die obere Schicht ist die Schicht, auf die die Tintenflüssigkeit durch den Druckkopf des Druckers aufgebracht wird. Die obere Schicht kann ein Bindemittel aus der Gruppe der hydrophilen kolloidalen und/oder wasserlöslichen/wasserdispersierbaren Polymere enthalten. Geeignet sind Bindemittel wie Polyvinylalkohol, vollständig oder teilweise verseift, kationisch modifizierter Polyvinylalkohol, Silylgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Acetalgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Gelatine, Stärke, Stärke-Derivate wie Hydroxyethylstärke, Kasein, Celluloseester wie Carboxymethylcellulose, Polyethylenoxid, Polyethylenglykol, Polyacrylsäure, Styrol/Butadien-Latex und Styrol/Acrylat-Latex oder Gemische aus diesen Bindemitteln. Besonders gut geeignet als Bindemittel ist Polyvinylalkohol, wobei ein teilverseifter Polyvinylalkohol mit hoher Viskosität von 35 bis 80 cP, insbesondere 40 bis 60 cP (gemessen an 4 %igen wässrigen Lösungen bei 20 °C) bevorzugt wird. Aber auch ein vollverseifter Polyvinylalkohol oder acetal- und silanolmodifizierte Polyvinylalkohole können eingesetzt werden.

**[0020]** Das Mengenverhältnis Pigment/Binder in der oberen Schicht beträgt 20:1 bis 1:1, vorzugsweise 14:1 bis 6:1, insbesondere jedoch 8:1 bis 6:1.

**[0021]** Das Auftragsgewicht der oberen Schicht beträgt 10 bis 25 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 15 bis 20 g/m<sup>2</sup>.

**[0022]** Gemäß einer Ausführungsform kann die untere Schicht 5 bis 95 Gew.% Pigment, insbesondere 50 bis 95 Gew.% Pigment, bezogen auf die Masse der getrockneten Schicht, enthalten.

**[0023]** Das in der unteren Schicht eingesetzte Pigment weist vorzugsweise eine Partikelgröße von 0,1 bis 6 µm auf. Besonders bevorzugt wird Bariumsulfat mit einer Partikelgröße von 0,2 bis 2 µm, insbesondere 0,5 bis 1,2 µm. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist neben Bariumsulfat mindestens noch ein weiteres Pigment wie Alumi-

umoxid und/oder Kieselsäure enthalten, wobei sich ein durch Calcinieren aus Aluminiumhydroxid gewonnenes Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche (BET) von 160 bis 240 m<sup>2</sup>/g und einer Partikelgröße von 0,7 bis 5 µm, insbesondere 1 bis 3 µm, als besonders geeignet erwies. Das Mengenverhältnis Bariumsulfat/Aluminiumoxid beträgt vorzugsweise 3:1 bis 1:3.

**[0024]** Die untere Schicht kann ein hydrophiles kolloidales und/oder wasserlösliches/wasserdispergierbares Bindemittel enthalten. Geeignet sind Bindemittel wie Polyvinylalkohol, vollständig oder teilweise verseift, kationisch modifizierter Polyvinylalkohol, Silylgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Acetalgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Gelatine, Stärke, Stärke-Derivate wie Hydroxyethylstärke, Kasein, Celluloseester wie Carboxymethylcellulose, Polyethylenoxid, Polyethylenglykol, Polyacrylsäure, Styrol/Butadienlatex und Styrol/Acrylatlatex. Besonders gut geeignet ist ein vollständig und/oder teilweise verseifter Polyvinylalkohol oder seine acetal- und/oder silanolmodifizierten Derivate. Im Falle des Einsatzes eines Pigments in der unteren Schicht beträgt das Mengenverhältnis Pigment/Binder 10:1 bis 1:1, vorzugsweise 8:1 bis 1:1.

**[0025]** Die Auftragsmenge kann 5 bis 30 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 10 bis 25 g/m<sup>2</sup> betragen.

**[0026]** Die obere und die untere Schicht können ferner weitere Additive und Hilfsstoffe enthalten wie farbstofffixierende Verbindungen, Tenside, Weichmacher, Vernetzungsmitteln, Farbpigmente und optische Aufheller. Zu den farbstofffixierenden Mitteln gehören beispielsweise quaternäre Polyammoniumsalze, kationische Polyamine, kationische Polyacrylamide, kationische Polyethylenimine. Die Menge der Hilfsstoffe können bis 10 Gew.% betragen, bezogen auf die Masse der getrockneten Schicht.

**[0027]** Als Trägermaterial kann grundsätzlich jedes Rohpapier verwendet werden. Bevorzugt werden oberflächengeleimte, kalandrierte oder nicht kalandrierte oder stark geleimte Rohpapiere. Das Papier kann sauer oder neutral geleimt sein. Das Rohpapier soll eine hohe Dimensionsstabilität aufweisen und soll in Lage sein, die in der Tinte enthaltene Flüssigkeit ohne Wellenbildung aufzunehmen. Papiere mit hoher Dimensionsstabilität aus Zellstoffgemischen von Nadelholz Zellstoffen und Eukalyptus Zellstoffen sind insbesondere geeignet. Insoweit wird auf die Offenbarung der DE 196 02 793 B1 verwiesen, die ein Rohpapier für ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial beschreibt. Das Rohpapier kann weitere, in der Papierindustrie üblichen Hilfsstoffe und Additive wie Farbstoffe, optische Aufheller oder Entschäumer enthalten. Auch der Einsatz von Ausschußzellstoff und aufgearbeiteten Altpapier ist möglich.

**[0028]** Es können Rohpapiere mit einem Flächengewicht von 50 bis 300 g/m<sup>2</sup> eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind Rohpapiere mit einer Oberflächen-Rauigkeit von < 300 Sheffield-Einheiten, insbesondere < 200 Sheffield-Einheiten, gemessen nach TAPPI T538.

**[0029]** Gut geeignet als Trägermaterial sind ferner gießbeschichtete und mittels einer beheizten Zylinderoberfläche getrocknete Papiere (Cast-coated Papiere). Der Strich kann Kaolin und/oder Calciumcarbonat als Pigment enthalten.

**[0030]** Darüber hinaus ist als Trägermaterial ein einseitig oder beidseitig mit Polyolefinen, insbesondere mit Polyethylen (LDPE und/oder HDPE), beschichtetes Papier geeignet. Die Auftragsmenge des Polyethylens beträgt 5 bis 20 g/m<sup>2</sup>. Auch Kunststofffolien, beispielsweise aus Polyester oder Polyvinylchlorid, sind als Träger geeignet. Das Flächengewicht des Trägers kann 50 bis 300 g/m<sup>2</sup> betragen.

**[0031]** Zum Auftragen der Schichten kann jedes beliebige, allgemein bekannte Auftrags- und Dosierverfahren verwendet werden wie Walzenauftrag-, Gravur-, Nippverfahren und Luftbürsten- oder Rollrakeldosierung. Besonders bevorzugt wird das Auftragen mit Hilfe einer Kaskaden-Beschichtungsanlage oder eines Schlitzgießers.

**[0032]** Zur Einstellung des Curlverhaltens, der Antistatik und der Transportfähigkeit im Drucker kann die Rückseite mit einer gesonderten Funktionsschicht versehen werden. Geeignete Rückseitentenschichten werden in den DE 43 08 274 A1 und DE 44 28 941 A1 beschrieben, auf deren Offenbarung Bezug genommen wird.

**[0033]** Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiele 1 bis 18

**[0034]** Zur Herstellung der unteren Schicht wurden 77,6 g Bariumsulfat (70 %ig), 60,4 g Aluminiumoxid (90 %ig) in 206 g Wasser (demineralisiert) dispergiert und mit 155,3 einer 10 %igen Polyvinylalkohol-Lösung vermischt. Die erhaltene Beschichtungsmasse für die untere Schicht wurde auf die Vorderseite eines mit Alkylketendimer neutral geleimten und mit Stärke oberflächengeleimten Rohpapiers mit einem Flächengewicht von 135 g/m<sup>2</sup> mit Hilfe eines Schlitzgießers aufgetragen und bei 100 °C getrocknet. Das trockene Auftragsgewicht betrug 15 g/m<sup>2</sup>.

**[0035]** Zur Herstellung der Masse für die obere Schicht wurden 166,66 Aluminiumoxid (40 %ig) und 55,54 g einer 12 %igen Polyvinylalkohol-Lösung in 44,11 g Wasser (demineralisiert) unter Zugabe der in den Tabellen 1 bis 3 spezifizierten Zusatzstoffe vermischt und auf 40°C erwärmt. Die Beschichtungsmasse wurde 30 Minuten lang gerührt und auf das zuvor mit der unteren Schicht beschichtete Papier mit einem Schlitzgießer aufgetragen und anschließend bei 100°C getrocknet. Das trockene Auftragsgewicht betrug 20 g/m<sup>2</sup>.

Vergleichsbeispiel 1 (V1)

[0036] Die untere Schicht des Vergleichsbeispiels 1 weist die identische Zusammensetzung wie in Beispiel 1 auf. Sie wird in derselben Schichtdicke aufgetragen.

[0037] Die obere Schicht weist die gleiche Zusammensetzung wie in den Beispielen 1 bis 18 auf, jedoch ohne Zusatz von Hilfsstoffen zur Verbesserung der Lichtstabilität. Sie wird in derselben Schichtdicke aufgetragen.

[0038] Darüber hinaus wurden die von den Drucker-Herstellern vorgeschlagenen Aufzeichnungspapiere wie Epson PM S041287 für Epson 740, HP Premium für HP 970 cxi, Canon GP-301 und PR-101 für Canon BJC 8200 sowie das handelsübliche mikroporöse Aufzeichnungsmaterial Konica QP als universeller Standard für jeden Drucker-Typ als Vergleich zur Beurteilung der Lichtstabilität herangezogen.

Tabelle 1

	Verbindung	Wirkungsweise
A	Bis(2,2,6,6-tetramethyl-1-(octyloxy)-4-piperidinyl)decandisäureester	Radikal-Inhibitor
B	Cu(II)-Acetat-Monohydrat	Radikal-Inhibitor
C	Ni(II)-Acetat-Tetrahydrat	Radikal-Inhibitor
D	Co(II)-Acetylacetonat-Hydrat	Radikal-Inhibitor
E	2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert. amyl-phenyl)-2H-benzotriazol	UV-Absorber
F	Anthron	UV-Absorber
G	9-Fluorenon	Antioxidans
H	N-Phenyl-2-Naphthylamin	Antioxidans
I	4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol	Antioxidans
J	1,4-Benzochinon	Antioxidans

Prüfungen

[0039] Die erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden geprüft auf Lichtfestigkeit, Trocknung, Farbverlaufen (Bleed), Mottle (Koaleszenz), Bildauflösung und Wasserfestigkeit. Es wurde festgestellt, dass sich mit den erfindungsgemäß zusammengesetzten Gemischen keine negativen Auswirkungen bezüglich Farbverlaufen, Bildauflösung, Trocknungszeit und Koaleszenz ergeben. Daher sind nur die Prüfungsergebnisse bezüglich der Lichtstabilität in den Tabellen zusammengefasst.

[0040] Grundlage der Prüfungen sind Farbdruke von verschiedenen Druckertypen wie Epson 740 (720 dpi), Canon BJC 8200 und HP 970 cxi.

[0041] Lichteinheit - Die mit Balken in den Farben Cyan, Magenta, Gelb, Schwarz, Rot, Blau und Grün bedruckten Papierproben wurden 72 Stunden lang bei 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% in ein ATLAS 3000i Weatherometer (1,2 W/m<sup>2</sup>) eingebracht. Die Bewertung des Ausbleichens der Farben erfolgte nach dem CIE L\*a\*b\* System für jede Farbe vor und nach der zuvor beschriebenen Behandlung. Die CIE L\*a\*b\* Werte wurden mit einem X-Rite Color Digital Swatchbook (X-Rite Inc., Grandville, Michigan, USA) gemessen. Die Berechnung der Gesamtfarbtendifferenz  $\Delta E$  erfolgt gemäß der Gleichung:

$$\Delta E = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$$

[0042] Das Ausbleichen eines jeden Farbbalken im Vergleich zum Standard. Material ist als % $\Delta E$  gemäß der folgenden Gleichung (DIN 6174) berechnet und in den Tabellen 4 bis 6 zusammengestellt:

$$\% \Delta E = (\text{Gesamt } \Delta E / \text{Gesamt } \Delta E \text{ Standard}) \times 100\%.$$

[0043] Je kleiner der % $\Delta E$ -Wert desto besser die Lichtstabilität des Materials.

[0044] Wie aus den Tabellen 4 bis 6 ersichtlich kann durch den Einsatz der erfindungsgemäß zusammengesetzten Gemische eine signifikante Verbesserung der Lichtstabilität bei allen Farben erreicht werden. Durch die richtige Wahl der einzelnen Komponenten innerhalb des erfindungsgemäßen Mengenbereichs kann die Lichtstabilität der besonders

# EP 1 262 328 A2

anfälligen Magenta-Farbstoffe wesentlich verbessert werden.

Tabelle 2

Zusatzstoff-Gemische in der Schicht			
Beispiele	Radikal-Inhibitor	UV-Absorber	Antioxidans
V1			
1, 2, 3	A, B	E	
4, 5, 6	A, C	E	
7, 8, 9	A, D	E	
10	A	F	H
11	A	F	J
12	A	F	I
13	A	G	H
14	A	G	J
15	A	G	I
16	A	E	H
17	A	E	J
18	A	E	I

Tabelle 3

Konzentration (%) der Zusatzstoffe in der Schicht										
	Konzentration (Gew.%, trocken)									
Bsp. :	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
V1										
1	1	0.75			0.5					
2	1	1.50			0.5					
3	2	0.75			1.0					
4	1		0.75		0.5					
5	1		1.50		0.5					
6	2		0.75		1.0					
7	1			0.75	0.5					
8	1			1.50	0.5					
9	2			0.75	1.0					
10	2					2		2		
11	2					2				2
12	2					2			2	
13	2						2	2		
14	2						2			2
15	2						2		2	
16	2				2			2		
17	2				2					2

# EP 1 262 328 A2

Tabelle 3 (fortgesetzt)

Konzentration (%) der Zusatzstoffe in der Schicht										
	Konzentration (Gew.%, trocken)									
Bsp. :	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
18	2				2				2	

Tabelle 4: Drucktest mit Epson 740 (720 dpi)

Beispiel	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz	Rot	Blau	Grün	Gesamt $\Delta E$	% $\Delta E$
V1	8.50	13.22	8.27	7.40	9.41	2.14	10.30	60.23	100.0
1	4.14	6.73	2.86	4.61	6.29	3.87	1.86	30.36	50.4
2	6.03	3.80	3.12	3.79	1.84	4.68	1.17	24.43	40.6
3	5.68	7.33	2.95	5.75	5.16	5.37	1.46	33.69	55.9
4	4.98	15.33	2.63	5.77	15.26	7.64	2.48	54.09	89.8
5	5.52	15.30	2.87	4.21	14.02	10.22	2.55	54.69	90.8
6	4.28	14.07	2.51	3.77	15.39	7.94	3.59	51.55	85.6
7	4.19	12.95	3.15	4.98	12.50	6.43	2.57	46.77	77.6
8	5.22	18.54	1.83	5.43	17.40	10.62	2.64	61.68	102.4
9	4.93	14.41	1.48	4.84	13.74	8.70	1.95	50.06	83.1
10	4.54	8.26	3.35	5.54	7.81	5.64	2.29	37.43	62.1
11	5.23	9.63	1.57	4.80	8.74	6.86	3.71	40.53	667.3
12	4.76	10.14	3.95	3.61	9.56	5.24	3.76	41.01	68.1
13	5.08	10.28	16.78	5.12	11.49	5.15	4.92	58.82	97.7
14	2.97	9.47	3.59	5.08	8.72	5.80	2.14	37.77	62.7
15	5.10	11.05	2.96	5.26	13.43	9.11	5.41	52.32	886.9
16	5.73	13.68	1.41	6.14	12.51	7.26	1.74	48.47	80.4
17	4.39	8.61	4.49	5.50	5.78	5.25	1.43	35.45	58.9
18	4.54	14.98	3.13	5.78	14.62	9.20	3.36	55.61	92.3
Epson PM S041287	2.67	11.89	1.17	2.15	4.35	5.22	10.69	38.14	63.3
Konica QP	8.72	30.16	5.77	1.58	10.96	8.93	15.65	81.77	135.7



Tabelle 5: Drucktest mit Canon 8200

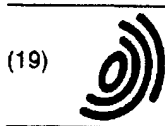
Beispiel	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz	Rot	Blau	Grün	Gesamt ΔE	% ΔE
V1	13.60	32.60	8.76	8.89	34.91	23.42	7.01	129.19	100.0
1	11.70	12.11	6.03	5.87	10.72	17.49	5.65	69.57	53.8
2	11.50	11.75	4.30	4.85	7.33	17.70	4.92	62.35	48.2
3	12.78	11.73	5.09	4.48	17.71	18.05	4.92	74.76	57.8
4	14.78	21.04	8.76	9.69	23.28	18.71	5.70	101.96	78.9
5	14.24	23.11	7.60	9.15	25.98	17.72	5.33	103.13	79.8
6	14.01	23.02	7.88	8.08	19.71	17.80	4.88	95.38	73.8
7	15.54	25.83	8.27	10.15	26.82	19.04	5.93	111.58	86.3
8	10.67	16.08	6.79	7.17	23.39	17.86	4.93	86.89	67.2
9	13.02	20.56	7.83	7.23	27.12	17.08	5.44	98.28	76.0
10	12.29	16.99	7.78	10.09	18.98	15.55	4.58	86.26	66.7
11	14.17	18.51	7.67	8.54	18.02	17.71	5.97	90.59	70.1
12	14.17	19.50	5.96	8.51	19.18	18.14	3.84	89.30	69.1
13	15.35	24.04	5.08	7.92	24.70	19.78	2.07	98.94	76.5
14	10.66	19.70	7.95	8.87	23.40	20.39	4.93	95.90	74.2
15	13.23	15.34	7.70	5.30	21.47	15.33	5.94	84.31	65.2
16	13.05	27.74	7.97	9.36	34.58	23.01	5.18	120.89	93.5
17	12.72	16.20	8.48	8.57	19.09	16.25	5.44	86.75	67.1
18	13.89	22.95	9.21	8.68	24.09	17.70	7.12	103.64	80.2
GP-301	12.58	82.60	8.69	22.88	52.02	35.07	4.35	218.19	168.9
PR-101	9.09	36.86	3.43	10.93	16.39	48.19	5.15	130.04	100.6
Konica QP	13.59	96.12	4.02	11.25	62.17	36.53	3.29	226.97	175.7

Tabelle 6: Drucktest mit HP970cxi

Beispiel	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz	Rot	Blau	Grün	Gesamt $\Delta E$	% $\Delta E$
V1	11.83	14.06	2.58	11.35	18.78	23.99	14.94	97.53	100.0
1	8.11	11.70	3.53	15.23	12.98	20.73	3.52	75.80	77.7
2	10.20	11.22	4.31	12.76	13.24	20.43	3.30	75.46	77.4
3	9.10	11.03	2.88	17.85	12.50	22.11	3.63	79.10	81.1
4	8.41	8.02	3.31	9.84	5.43	18.87	3.61	57.49	58.9
5	9.11	9.62	2.92	10.49	5.85	20.66	4.06	62.71	64.2
6	8.06	8.80	2.10	10.46	6.35	20.59	3.37	59.73	61.2
7	9.87	9.17	3.51	12.46	6.86	21.97	4.90	68.74	70.4
8	7.57	9.65	2.04	10.80	5.74	19.46	5.23	60.49	62.0
9	7.62	7.70	3.63	12.45	5.66	17.67	3.50	58.23	59.7
10	13.72	15.82	7.68	6.34	10.00	17.08	11.12	81.76	83.8
11	8.39	8.50	2.63	7.11	5.00	13.34	5.36	50.33	51.6
12	10.92	7.98	0.57	10.06	6.01	16.42	6.03	57.99	59.4
13	9.81	13.55	2.72	7.18	10.33	16.61	9.92	70.12	71.9
14	7.29	8.35	4.10	10.41	5.64	15.69	4.09	55.57	57.0
15	8.62	7.69	1.32	10.83	5.96	16.40	4.84	55.66	57.1
16	9.89	9.52	2.50	10.02	7.66	18.32	5.91	63.82	65.4
17	15.55	16.71	7.67	7.41	9.42	16.65	11.03	75.22	77.1
18	8.93	9.25	2.33	11.13	9.04	18.36	6.54	65.58	67.2
HP Premium C6040A	13.08	6.23	4.25	33.68	17.73	44.64	17.54	137.15	140.6
Konica QP	20.54	7.94	3.19	10.56	15.03	33.23	23.50	113.99	116.9

# Patentansprüche

1. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer unteren Schicht und einer oberen Pigment enthaltenden Schicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** die obere Schicht ein mindestens einen Radikal-Inhibitor und mindestens einen UV-Absorber enthaltendes Gemisch in einem Mengenverhältnis 1:1 bis 6:1 enthält.
2. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer unteren Schicht und einer oberen Pigment enthaltenden Schicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** die untere Schicht ein mindestens einen Radikal-Inhibitor und mindestens einen UV-Absorber enthaltendes Gemisch in einem Mengenverhältnis 1:1 bis 6:1 enthält.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die untere Schicht Pigment in einer Menge von 5 bis 95 Gew.%, bezogen auf die Masse der getrockneten Schicht, enthält.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die untere Schicht Pigment in einer Menge von 50 bis 95 Gew.%, bezogen auf die Masse der Schicht, enthält.
5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein Radikal-Inhibitor ein Übergangsmetall-Komplex ist.
6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge des Übergangsmetall-Komplexes 10 bis 60 Gew.%, bezogen auf die Masse des Gemischs, beträgt.
7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Übergangsmetall-Komplexes im Gemisch 20 bis 50% Gew.%, bezogen auf die Masse des Gemischs, beträgt.
8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gemisch ein Antioxidans enthält.
9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Radikal-Inhibitor, der UV-Absorber und das Antioxidans zu etwa gleichen Teilen in dem Gemisch enthalten sind.
10. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge des Gemischs in der Schicht 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Masse der getrockneten Schicht, beträgt.
11. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge des Pigments in der Oberschicht 50 bis 90 Gew.%, bezogen auf die Masse der getrockneten Schicht, beträgt.
12. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die obere Schicht Aluminiumoxid enthält.
13. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die untere Schicht mindestens Bariumsulfat als Pigment enthält.
14. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge des Bariumsulfats in der unteren Schicht 50 bis 80 Gew.% beträgt, bezogen auf die Masse der gesamten Pigmentmenge in der Schicht.
15. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die untere Schicht mindestens ein weiteres Pigment mit einer Partikelgröße von 0,7 bis 5 µm enthält.
16. Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Träger ein beschichtetes oder unbeschichtetes Papier ist.
17. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Träger ein auf der Rückseite mit Polyethylen beschichtetes Papier ist.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 262 328 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
03.12.2003 Patentblatt 2003/49

(51) Int Cl.7: **B41M 5/00**

(43) Veröffentlichungstag A2:  
04.12.2002 Patentblatt 2002/49

(21) Anmeldenummer: **02006427.5**

(22) Anmeldetag: **22.03.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

- **Brownbridge, Douglas**  
High Wycombe, Buckinghamshire,  
HP12 3PB (GB)
- **Lavery, Aidan Joseph**  
Aylesbury, Buckinghamshire HP22 6RT (GB)

(30) Priorität: **03.04.2001 DE 10116626**

(71) Anmelder: **Felix Schoeller jr Foto- und  
Spezialpapiere GmbH & Co. KG**  
49086 Osnabrück (DE)

(74) Vertreter: **Minderop, Ralph H., Dr. rer. nat.**  
**Cohausz & Florack,**  
Patentanwälte,  
Kanzlerstrasse 8a  
40472 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:  
• **Barcock, Richard Anthony**  
Aylesbury, Buckinghamshire, HP20 2TH (GB)

(54) **Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial mit verbesserter Lichtresistenz**

(57) Ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer unteren gegebenenfalls Pigment enthaltenden Schicht und einer oberen Pigment enthaltenden Schicht enthält in der oberen oder unteren Schicht ein mindestens einen Radikal-Inhibitor und mindestens einen UV-Absorber enthalten-

des Gemisch in einem Mengenverhältnis 1:1 bis 6:1 und ermöglicht neben hoher Lichtstabilität einen großen Farbtonumfang, hohe Bildauflösung, hohe Tintenaufnahmefähigkeit und kurze Trocknungszeit.

**EP 1 262 328 A3**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 00 6427

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X,D	US 5 948 150 A (R.L. AN-CHUNG ET AL.) 7. September 1999 (1999-09-07) * Spalte 4, Zeile 12 - Zeile 23 * * Spalte 4, Zeile 45 - Zeile 47 *	1	B41M5/00
Y	* Spalte 6, Zeile 19 - Zeile 24 * * Spalte 6, Zeile 35 - Zeile 39 * * Ansprüche 1,3,4,8,10-12; Beispiele 1-5 * * Abbildung 4 *	2-17	
Y	--- EP 0 903 246 A (OJI PAPER COMPANY LIMITED) 24. März 1999 (1999-03-24) * Seite 2, Zeile 55 - Seite 3, Zeile 17 * * Seite 4, Zeile 38 - Zeile 56 * * Seite 6, Zeile 4 - Zeile 46 * * Seite 7, Zeile 47 - Zeile 52 * * Ansprüche 1,2,5,9-11 *	2-17	
Y	--- EP 0 967 086 A (ILFORD IMAGING SWITZERLAND GMBH) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) * Seite 3, Zeile 55 - Seite 4, Zeile 5 * * Seite 5, Zeile 23 - Zeile 24 * * Seite 5, Zeile 56 - Seite 6, Zeile 5 * * Anspruch 1 *	2-17	
	-----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B41M B41J
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		14. Oktober 2003	
Prüfer		Bacon, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.02 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 6427

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-10-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5948150 A	07-09-1999	EP 0955180 A2	10-11-1999
		JP 2000034433 A	02-02-2000
		US 6056812 A	02-05-2000
EP 903246 A	24-03-1999	JP 11078218 A	23-03-1999
		JP 11105410 A	20-04-1999
		DE 69804558 D1	08-05-2002
		DE 69804558 T2	18-07-2002
		EP 0903246 A2	24-03-1999
		US 2002022117 A1	21-02-2002
EP 967086 A	29-12-1999	EP 0967086 A1	29-12-1999
		DE 59802105 D1	06-12-2001
		JP 2000043410 A	15-02-2000

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82